



## Influence of Maleic Anhydride Grafted onto Polyethylene on Pyrolysis Behaviors

Yu Yeon Chung and Sung-Seen Choi<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received September 2, 2016, Revised September 19, 2016, Accepted September 19, 2016)

**Abstract:** Polyethylene (PE) and maleic anhydride-grafted PE (PE-g-MAH) were pyrolyzed, and their pyrolysis products were analyzed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) to investigate the influence of MAH grafted onto PE on pyrolysis behaviors. Major pyrolysis products of PE and PE-g-MAH were *n*-alkanes, 1-alkenes,  $\alpha,\omega$ -alkadienes, and aromatic compounds. 1-Alkenes were more formed than *n*-alkanes,  $\alpha,\omega$ -alkadienes, and aromatic compounds. Butadiene was more produced from PE than PE-g-MAH, whereas toluene and ethyl benzene were more generated from PE-g-MAH than PE. Difference in the pyrolysis behaviors between PE and PE-g-MAH were explained by initial decomposition of MAH moiety.

**Keywords:** PE, PE-g-MAH, pyrolysis behaviors, mechanism

### Introduction

Pyrolysis-gas chromatography (Py-GC)와 pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS)를 이용한 열분해분석법은 특별한 시료전처리 과정 없이 적은 양의 시료를 직접 분석할 수 있다는 장점을 가진다.<sup>1</sup> 열분해생성물의 종류를 분석하고 열분해 형태를 조사함으로써 분석 물질이 무엇인지 규명할 수 있다. Py-GC/MS는 광범위한 고분자 물질을 분석하는데 널리 사용하고 있다.<sup>2</sup>

Polyethylene (PE)는 우수한 내화학성과 다양한 특성을 가지고 있어서 매우 다양한 분야에 사용된다.<sup>3</sup> Maleic anhydride (MAH)가 그래프트된 PE (PE-g-MAH)는 과산화물 존재 하에 PE와 MAH를 혼합하여 제조한다.<sup>4</sup> PE는 비극성 사슬이므로 극성 물질들과의 상호작용이 매우 약하기 때문에 MAH의 극성을 도입함으로써 무기 충전재 등과의 분산성을 높일 수 있고, 다른 극성 물질들과의 상호작용을 향상시킨다.<sup>3-5</sup> Liu 등은 PE와 옥수수 녹말(corn starch) 간의 혼화성이 PE-g-MAH에 의해 향상되어 인장 물성이 증가하였다고 보고하였다.<sup>7</sup> PE에 MAH가 도입되었는지 여부는 주로 적외선분광법(IR)으로 확인할 수 있으며, 산-염기 적정을 통하여 PE-g-MAH 내의 MAH 함량을 결정할 수 있다.<sup>6,8</sup>

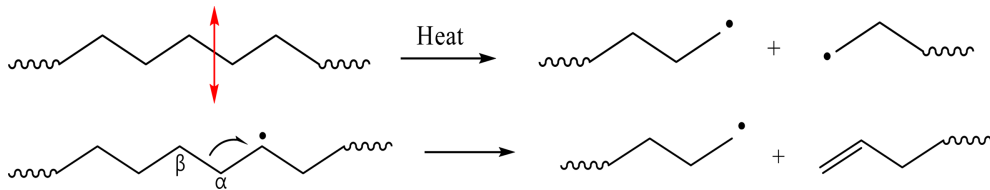
PE의 열분해에 관한 연구들이 많이 진행되었으며, 열분해 온도와 시간 그리고 촉매의 영향 등에 대한 연구가 활발히 이루어졌다.<sup>9-13</sup> PE의 열분해생성물은 온도에 따라 생성물에 차이가 있다. 낮은 온도에서는 상대적으로 사슬이 긴 포화탄화

수소 화합물과 한 개의 이중결합을 갖는 화합물(알켄, alkene)을 얻을 수 있고, 높은 온도에서는 저분자량 물질뿐만 아니라 두 개의 이중결합을 가지는 생성물(알카디엔, alkadiene)을 얻을 수 있다.<sup>9,10</sup> Conesa 등과 Walendziewski 등은 PE의 열분해 온도가 증가할수록 기체 혹은 액체상의 생성물이 증가한다는 것을 보고하였다.<sup>11,12</sup>

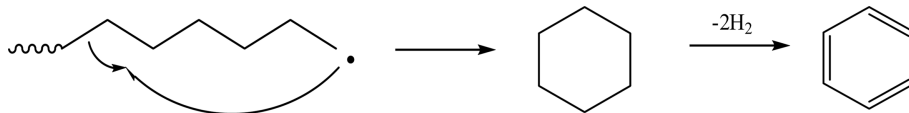
일반적으로 PE의 열분해는 1차 경로와 2차 경로로 나뉜다. 1차 경로는 고분자 사슬이 열에 의해 직접 끊어지는 것으로 사슬의 분자 내 이동과  $\beta$ -scission이 포함된다 (Scheme 1). 열분해 온도가 높을수록 사슬의 분해가 잘 일어나서 불포화 사슬과 말단 자유 라디칼을 가지는 생성물들이 생긴다. 2차 경로는 1차 경로를 거친 후 발생하는 2차 생성물이 분자 내 혹은 분자 간 반응을 통해 Scheme 2에 나타낸 것과 같이 고리형 화합물 등을 만드는 경로 등을 포함한다. Toluene이나 alkylated benzenes 등은 2차 경로를 통해 생성된다.<sup>13,14</sup> PE의 주요 열분해 생성물은 알칸(*n*-alkanes), 알켄(1-alkenes), 알카디엔( $\alpha,\omega$ -alkadienes)이며 그 생성 메커니즘을 Scheme 3에 나타내었다.

MAH를 유리용기 내에서 저압(40 mmHg)의 조건으로 열분해하면 이산화탄소, 일산화탄소, 에틸렌이 생성되었고, 200°C의 질소 조건일 때는 아세틸렌도 생성되었다.<sup>15</sup> Back 등은 0.7~20 Torr의 압력 하에 372~487°C에서 MAH의 열분해가 일어난다고 보고하였다.<sup>16</sup> PE-g-MAH의 열분해는 그래프트된 MAH의 열분해 거동에 따라 그 열분해생성물의 종류와 양이 영향을 받을 것이다. MAH가 PE에 그래프트되면 숙신산 무수물(succinic anhydride) 형태를 가지게 되며, 이 숙신산 무수물은 주위 수분에 의해 쉽게 숙신산(succinic acid)으로 전환된다.<sup>17</sup> 그러므로 PE-g-MAH의 열분해는 MAH가 숙신산 무

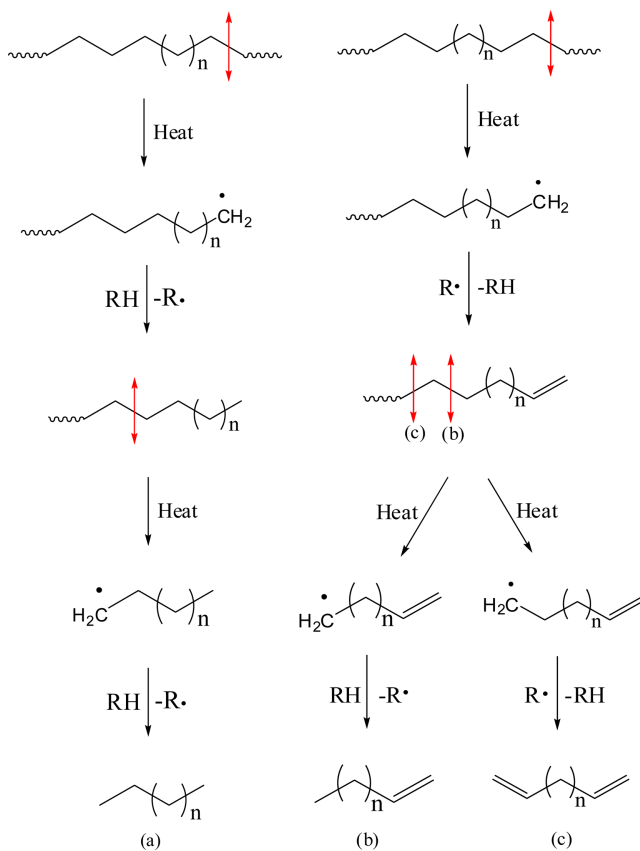
<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: sschoi@sejong.ac.kr



**Scheme 1.** Dissociation of PE backbone.



**Scheme 2.** Mechanism for formation of cyclic compound from  $\sim\text{CH}_2\cdot$  radical of PE.



**Scheme 3.** Mechanisms for formation of *n*-alkanes (a), 1-alkenes (b), and  $\alpha,\omega$ -alkadienes (c) from PE.

수물로 존재하는지 혹은 숙신산으로 존재하는지에 따라 달라질 수 있으며, 그로 인해 열분해 생성물의 종류가 달라질 것으로 예상할 수 있다. 본 연구에서는 PE-g-MAH의 열분해생성물을 PE의 열분해생성물과 비교하고, 열분해생성물의 형성에 MAH가 어떠한 영향을 주는 지에 대해 조사하였다. MAH의 영향을 열분해 메커니즘으로 설명하였다.

## Experimental

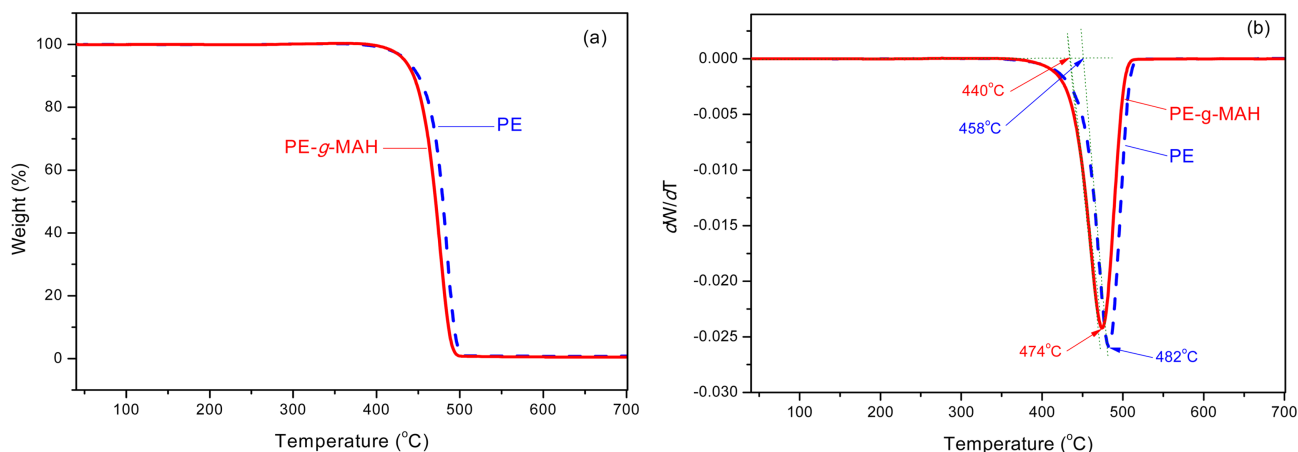
PE는 Sigma Aldrich 사의 HDPE를 사용하였으며, PE-g-

MAH는 Dupont 사의 MO525D (Fusabond N525)를 사용하였다. 열중량분석(TGA)에 사용한 기기는 Mettler Toledo사의 TGA/DSC 1을 사용하였다. TGA 분석 과정은 다음과 같다. PE와 PE-g-MAH 시료 약 7 mg을 취하여 질소 분위기 하에서 40~700°C까지 20 °C/min의 승온 속도로 분석을 진행하였다. 질소 기체 흐름속도는 50 mL/min이었다.

Py-GC/MS 분석을 위해 PE와 PE-g-MAH 시료를 각각 약 0.4 mg 정도 취해 석영관에 넣고 양 끝을 유리섬유로 막아 시료를 준비하였다. Py-GC/MS 중 열분해 장치는 CDS Analytical사의 CDS 2000을 사용하였고, interface는 CDS 1500을 사용하였다. Interface의 온도는 250°C로 유지하였다. 열분해는 700°C에서 5초간 실시하였다. GC는 Agilent사의 6890GC를 사용하였고, 질량분석기는 Agilent 5973MSD를 사용하였다. GC 컬럼은 HP-PLOT/Q capillary column (15 m × 0.32 mm × 20 mm)을 사용하였다. GC 오븐 온도프로그램은 50°C에서 1 °C/min의 승온속도로 80°C까지 올리고, 다시 2 °C/min의 속도로 130°C까지 올렸다. 이후 5 °C/min의 승온속도로 220°C까지 올린 후 17분간 유지하였다. GC 주입구 온도는 250°C이며, MS quadrupole 온도는 150°C, MS source 온도는 230°C로 유지하였고 electron voltage는 70 eV이다. GC의 이동상 기체는 고순도 헬륨(He, 99.999%)을 사용하였으며 mass range는 10~550 amu로 설정하였다.

## Results and Discussion

열분해 시 MAH에 의한 영향을 알아보기 위해 PE와 PE-g-MAH를 TGA 분석을 실시하였으며, 그 결과인 PE와 PE-g-MAH의 TG 열분해곡도를 Figure 1에 나타내었다. Huang 등<sup>18</sup>이 질소 조건에서 PE-g-MAH의 열분해는 한 단계로 이루어진다고 주장한 바와 같이, PE와 PE-g-MAH는 하나의 열분해 곡선만을 나타내었다. PE-g-MAH의 열분해 곡선에서 MAH가 이산화탄소와 일산화탄소로 전환되어 무게 감소를 일으키는 현상을 찾기는 힘들었다. 하지만 PE-g-MAH의 열분해 시작이 PE보다 좀 더 앞당겨진 것을 볼 수 있으며, 이는 MAH

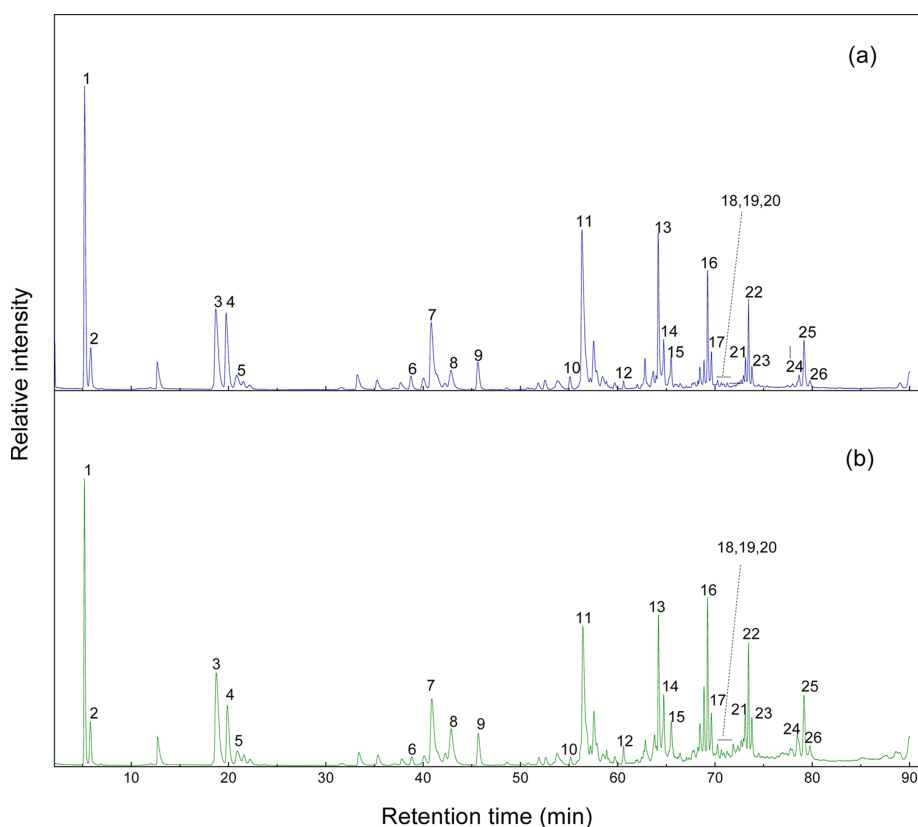


**Figure 1.** TG (a) and DTG (b) curves of PE (blue dash curve) and PE-g-MAH (red solid curve).

에 의한 결과임을 의미한다. PE와 PE-g-MAH의 DTG 열분해 곡선의 온셋 온도(onset temperature)는 각각 458°C와 440°C이다. 이는 PE-g-MAH가 MAH의 영향으로 인해 열분해 시작 온도가 18°C 앞당겨졌다는 것을 의미한다. PE와 PE-g-MAH의 DTG 열분해 곡선의 피크점 온도는 각각 482°C와 474°C로 역시 피크점 온도도 PE-g-MAH가 8°C 낮다.

PE와 PE-g-MAH의 Py-GC/MS 크로마토그램을 Figure 2에 나타내었고, 이들의 주요 열분해생성물들을 크로마토그램에 번호로 표기하였다. 주요 열분해생성물들은 질량 스펙트럼을

해석하여 규명하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. PE와 PE-g-MAH의 Py-GC/MS 크로마토그램을 보면, 탄소 수 1개 단위로 연속적인 3개 피크들이 나타났고 이외에 다른 몇몇의 피크들을 볼 수 있다. 연속적인 3개 피크들은 대부분 알카디엔( $\alpha,\omega$ -alkadiene), 알켄(1-alkene), 알칸( $n$ -alkane)의 순으로 나타나며, 이들은 PE의 전형적인 열분해 형태이다.<sup>19</sup> 연속적인 3개 피크들은 특히 탄소 개수가 8개보다 많을 때 현저하게 잘 나타난다. 탄소 개수가 4개인 경우에는 부텐(1-butene)이 먼저 나타나고 잇따라 부타디엔(butadiene)과 부탄(butane)



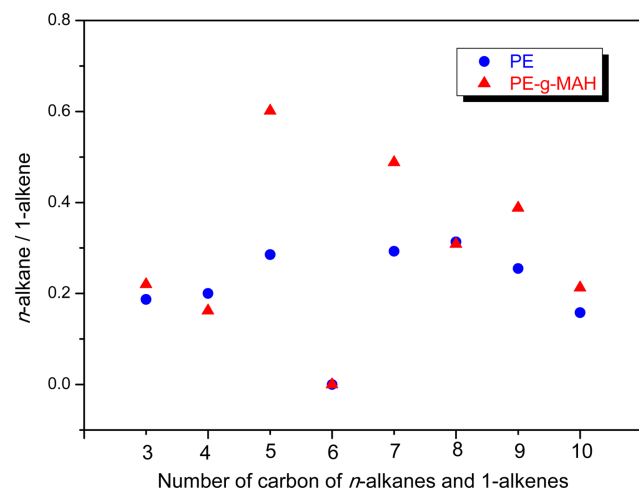
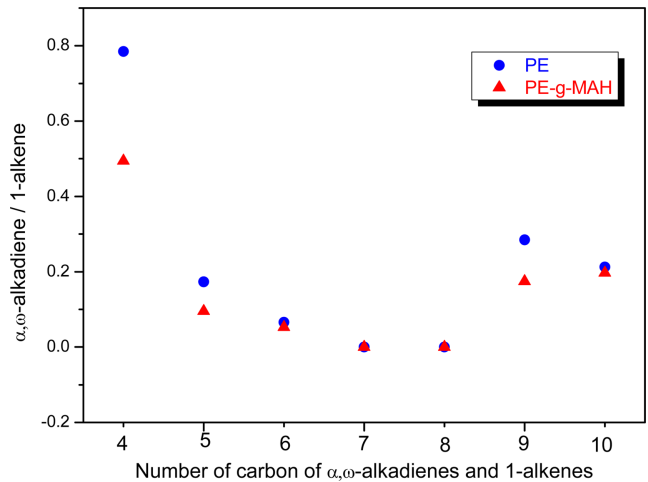
**Figure 2.** Py-GC/MS TIC chromatograms of PE (a) and PE-g-MAH (b).

**Table 1.** Major Pyrolysis Products of PE and PE-g-MAH.

Peak No.	Pyrolysis product	Peak No.	Pyrolysis product
1	Propene	14	Heptane
2	Propane	15	Toluene
3	1-Butene	16	1-Octene
4	Butadiene	17	Octane
5	Butane	18	Ethyl benzene
6	1,4-Pentadiene	19	Xylene
7	1-Pentene	20	Styrene
8	Pentane	21	1,8-Nonadiene
9	1,3-Pentadiene	22	1-Nonene
10	1,5-Hexadiene	23	Nonane
11	1-Hexene	24	1,9-Nonadiene
12	2,4-Hexadiene	25	1-Decene
13	1-Heptene	26	Decane

의 순서로 나타난다.

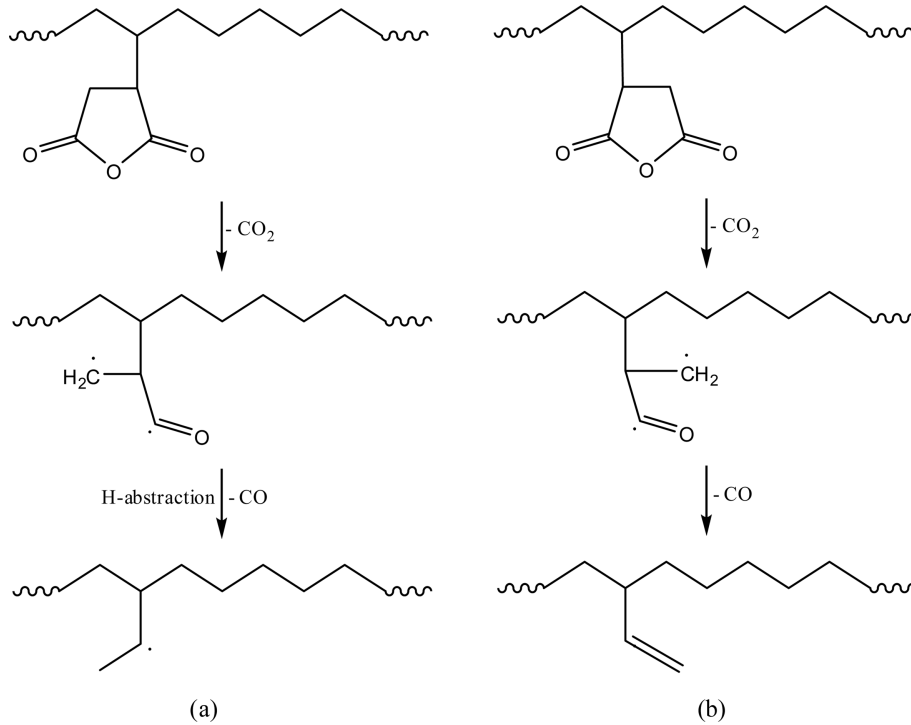
열분해에 의해 1-alkenes와 *n*-alkanes의 형성에 대한 상대적 우위와 PE와 PE-g-MAH의 열분해 거동 차이를 조사하기 위해, 1-alkenes와 *n*-alkanes의 상대 비(*n*-alkane/1-alkene)를 Figure 3에 나타내었다. 탄소 수와 무관하게 *n*-alkane/1-alkene 상대 비 값이 1보다 작은 것을 확인할 수 있으며, 이는 PE와 PE-g-MAH에서 모두 1-alkenes가 *n*-alkanes보다 더 많이 생성된다는 것을 뜻한다. 이는 포화탄화수소 사슬의 탄소-탄소 결합의 분해로 생성된  $\sim\text{CH}_2\cdot$  라디칼의 반응 경로로 설명할 수 있다. 먼저 알칸( $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )을 형성하기 위해서는  $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$  라디칼이 주변의 또 다른 고분자 사슬로부터 수소를 공급받아야 한다. 이 때, 수소를 제공한 고분자 사슬은 이차 라디칼( $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\cdot)$ )을 형성한다. 마찬가지로,  $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$  라디칼이 알켄( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )으로 전환되기 위해서는 바로 이웃한 수소를 잃는 재배열이 일어나야 한다. 알켄을 형성하는 또 다른

**Figure 3.** Pyrolysis product ratios of *n*-alkane/1-alkene according to the product size.**Figure 4.** Pyrolysis products ratios of  $\alpha,\omega$ -alkadiene/1-alkene according to the product size.

방법은 수소를 제공한 후 생성된 이차 라디칼인  $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\cdot)$ 의 재배열을 통해 말단 알켄( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )이 형성된다(Scheme 3).<sup>20</sup> 알켄 형성의 경로가 알칸 형성의 경로보다 많으므로 알켄이 형성될 확률이 높다. 따라서 1-alkenes의 생성이 *n*-alkanes보다 우세하게 된다. 전반적으로 PE의 *n*-alkane/1-alkene 상대 비 값이 PE와 PE-g-MAH보다 작으니까, 이는 PE에 의한 1-alkenes의 발생이 PE-g-MAH에서보다 유리하다는 것을 의미한다. 특히, C5와 C7일 때 PE와 PE-g-MAH의 *n*-alkane/1-alkene 상대 비 값이 더 크게 차이가 났다.

Figure 4는  $\alpha,\omega$ -alkadiene과 1-alkene의 상대 비( $\alpha,\omega$ -alkadiene/1-alkene)를 탄소 수에 따라 도식한 것이다. *n*-Alkane/1-alkene 상대 비와 마찬가지로  $\alpha,\omega$ -alkadiene/1-alkene 상대 비 값들도 모두 1보다 작기 때문에 1-alkene의 생성이  $\alpha,\omega$ -alkadiene의 생성보다 많이 이루어졌다는 것을 알 수 있다. 1-Alkene과  $\alpha,\omega$ -alkadiene 생성 경로 중, 포화탄화수소 사슬의 탄소-탄소 결합의 분해로 인하여  $\sim\text{CH}_2\cdot$  라디칼이 생성되고 이웃한 수소 원자 하나를 잃음으로써 이중 결합 하나를 생성하는 과정까지는 동일하게 볼 수 있다(Scheme 3). 그 후 한 번의 열분해가 더 일어나 생성되는  $\sim\text{CH}_2\cdot$  라디칼의 운명에 따라 1-alkene 혹은  $\alpha,\omega$ -alkadiene으로 전환된다. 1-Alkene이 되기 위해서는 생성된  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$  라디칼이 고분자 사슬로부터 수소를 얻고  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 로 전환되어야 하며,  $\alpha,\omega$ -alkadiene이 되기 위해서는 이중 결합을 생성하는 단계를 다시 한번 더 거쳐야 한다. 저분자량  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$  라디칼은 주변의 고분자 사슬로부터 쉽게 수소를 얻을 수 있으므로 1-alkene의 생성이  $\alpha,\omega$ -alkadiene의 생성보다 유리할 것으로 예상할 수 있다. 또한, 1-alkene은  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$  라디칼로부터도 생성될 수 있다.

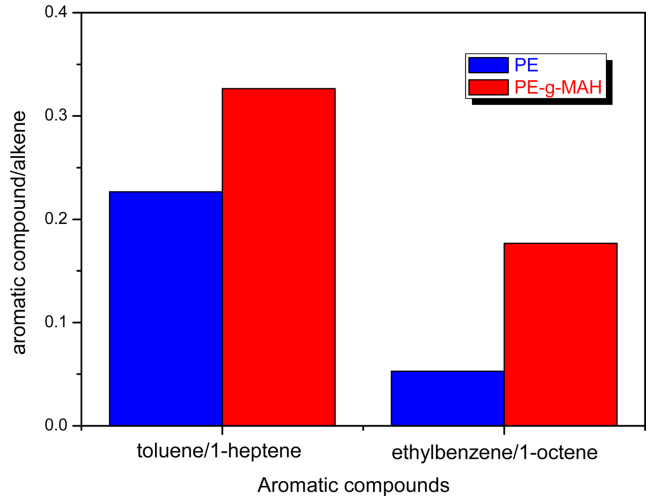
$\alpha,\omega$ -Alkadienes 중 부타디엔의 생성은 PE와 PE-g-MAH 모두에서 다른  $\alpha,\omega$ -alkadienes보다 우세하다. 특히 PE에 의한 부



**Scheme 4.** Mechanisms for dissociation of MAH moiety which is converted to radical having ethyl group ( $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\sim$ ) (a) and having vinyl group ( $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}\sim$ ) (b).

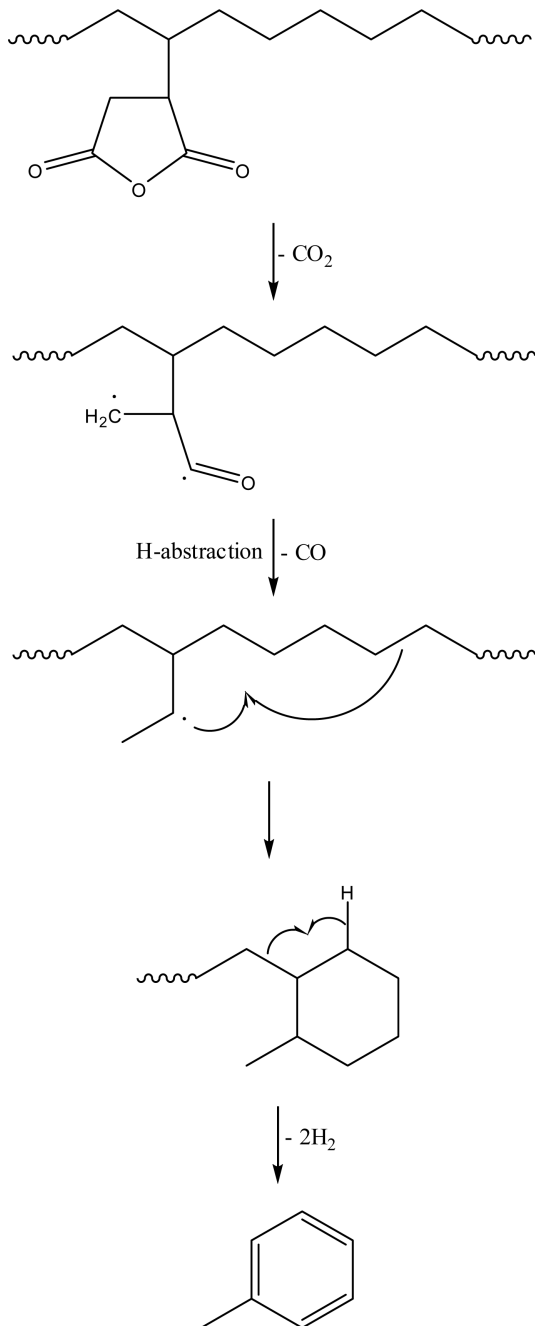
타디엔의 생성이 PE-g-MAH 보다 월등히 우세한데, 이는 그 래프트된 MAH의 열분해가 어느 정도 영향을 미쳤을 것이라 생각할 수 있다. MAH 부분이 분해되어  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CO}$ 가 배출되고 재배열을 거쳐  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\sim$  (secondary radical) 혹은  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}\sim$  (vinyl group)를 형성하는 과정을 생각할 수 있다(Scheme 4).  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CO}$ 가 방출되면서 생성되는 이중 라디칼( $\text{H}_2\text{C}^{\cdot}\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\sim$ )은 말단 부위인 메틸렌 라디칼이 수소를 공급받아 메틸기로 전환되어 상대적으로 안정한 이차 라디칼인  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\sim$ 가 되거나 회합에 의해  $\text{CH}_2=\text{CH}\sim$ 가 생성될 수 있다.  $\text{CH}_2=\text{CH}\sim$ 가 생성되는 경로를 따르면, 부타디엔 형성이 유리해진다. 하지만 실험결과(Figure 4)는 이와 반대로 PE-g-MAH에서 부타디엔 생성이 불리하게 나타났으므로  $\text{CH}_2=\text{CH}\sim$ 를 생성하는 경로를 거의 따르지 않을 것으로 예상된다. 또한 방향족 열분해 생성물 styrene의 생성 비가 가장 낫다는 실험결과를 통해  $\text{CH}_2=\text{CH}\sim$ 의 생성 경로는 유리하지 않다는 것을 알 수 있다. 반면 toluene은  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\sim$ 가 생성되는 경로를 따라 생성될 수 있다. 따라서 MAH 부분에서 열분해에 의해 먼저  $\text{CO}_2$ 가 떨어져 나가 메틸렌 라디칼( $\text{H}_2\text{C}^{\cdot}\sim$ )이 형성되고 이어서 수소를 공급받아 메틸기가 형성되는 것이 우세하게 일어난다고 할 수 있다.

$\alpha,\omega$ -Alkadienes, 1-alkenes, *n*-alkanes 이외에 나타난 주요 열분해생성물로 toluene, ethyl benzene 등의 방향족 화합물을 들 수 있다. 흥미롭게도 실험 결과를 통해 알 수 있는 것은 PE-g-MAH가 PE보다 열분해에 의해 방향족 화합물 더 잘 생성



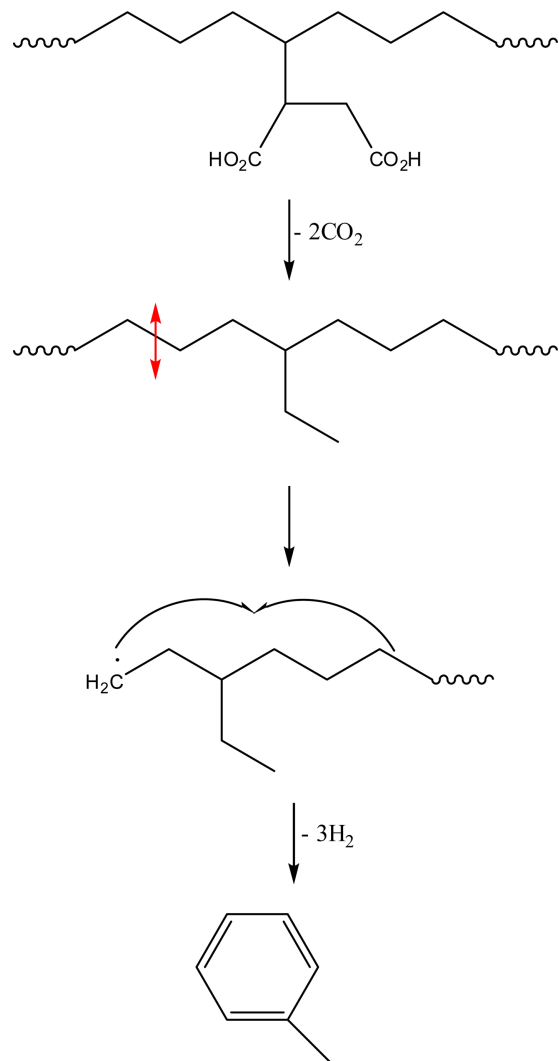
**Figure 5.** Pyrolysis product ratios of aromatic compounds and corresponding 1-alkenes.

한다는 것이다. 특히, toluene과 ethyl benzene은 PE에서보다 PE-g-MAH에서 월등히 잘 생성되었다. Figure 5는 toluene/1-heptene과 ethyl benzene/1-octene의 상대 비를 도식한 것이다. PE와 PE-g-MAH의 toluene/1-heptene 값은 각각 0.23과 0.33이며, ethyl benzene/1-octene 값은 각각 0.05와 0.18이다. 이는 PE-g-MAH에 의한 방향족 화합물의 생성이 PE보다 유리하다는 것을 뜻하며, 이는 곧 MAH의 분해에 의해 방향족 화합물의 형성이 활발히 일어났음을 의미한다.



**Scheme 5.** Mechanism for formation of toluene from PE-g-MAH by dissociation of MAH moiety.

PE-g-MAH로부터 toluene과 ethyl benzene을 생성하는 메커니즘을 각각 Scheme 5와 6에 나타내었다. Scheme 5는 PE-g-MAH의 MAH 부분인 숙신산 무수물의 분해에 의해 CO<sub>2</sub>와 CO가 빠져나간 뒤 생성되는 CH<sub>3</sub>-CH<sup>•</sup> 라디칼의 재배열과 탈수소화 과정을 통해 각각 toluene을 형성하는 과정을 나타낸 것이다. 탄소 6개 정도의 거리는 비교적 가깝기 때문에 쉽게 고리형태로 전환될 수 있고, 두 번의 탈수소화과정을 거쳐서 벤젠 고리의 형성이 가능하다. Scheme 6은 PE-g-MAH의 숙신산에 있는 2개의 카복실산이 열에너지에 의한 탈카복실화



**Scheme 6.** Mechanism for formation of ethyl benzene from PE-g-MAH by dissociation of MAH moiety which is converted to succinic acid.

반응(decarboxylation)을 통해 CO<sub>2</sub>를 방출한 뒤 이어지는 재배열과 탈수소화 과정을 통해 ethyl benzene을 형성하는 과정을 나타낸 것이다. PE-g-MAH의 숙신산 무수물은 수분에 의해 쉽게 숙신산으로 전환될 수 있으나 그 경우는 많지 않다. 하지만 탈카복실화반응을 통해 숙신산이 에틸기로 전환되는 반응은 높은 확률로 진행된다. 비주류 반응 경로이지만 주요 반응 경로와 견줄만한 결과를 얻을 수 있는 것이다. 이를 통해 그래프트된 MAH의 형태에 따라 열분해 생성물이 달라진다는 것을 확인할 수 있다.

## Conclusions

TGA 분석 결과, PE-g-MAH의 열분해 시작 온도는 그래프트된 MAH에 의해 PE에 비해 18°C 정도 낮았다. PE와 PE-g-MAH의 주요 열분해생성물은 *n*-alkanes, 1-alkenes, α,ω-

alkadienes, aromatic compounds이다. 이들 중 1-alkenes의 생성이 가장 우세하였다. PE와 PE-g-MAH의 열분해생성물 종류는 크게 차이 나지 않았지만 생성 비율에 있어서 차이가 발생함을 관찰하였다. 가장 큰 차이점을 보인 생성물은 butadiene, toluene, ethyl benzene이었다. MAH 부분의 열분해 시작으로 인해 생성이 잘 되는 열분해생성물은 toluene과 ethyl benzene과 같은 방향족 화합물들이었다. 반면, MAH 부분의 열분해 시작으로 butadiene의 생성은 도움을 받지 못하였다. Toluene은 MAH 부분이 숙신산 무수물 형태일 때 생성에 도움이 되었으며, ethyl benzene은 MAH 부분이 숙신산 형태일 때 생성에 도움이 되었다. PE-g-MAH의 MAH 함량이 다른 다양한 표준 시료를 얻을 수 없어서 다양한 PE-g-MAH에 대한 실험을 실시하지 못하였으나, 열분해생성물 중 butadiene, toluene, ethyl benzene의 상대비를 비교함으로써 PE-g-MAH의 MAH 상대비를 평가할 수 있을 것으로 여겨진다.

## Acknowledgements

본 연구는 산업기술혁신사업[산업핵심기술개발사업](과제 번호 : 10048308)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

1. T. Shin, "Analytical Pyrolysis-Past, Present and Future", *J. Anal. Pyrolysis.*, **32**, 1 (1995).
2. P. Kusch, *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, M. A. Mohd (Ed.), InTech, Vienna, Austria (2012).
3. B. S. Shin, S. T. Jung, J. P. Jeun, H. B. Kim, S. H. Oh, and P. H. Kang, "A Study on Flammability and Mechanical Properties of HDPE/EPDM/Boron Carbide/Triphenyl Phosphate Blends with Compatibilizer", *Polymer(Korea)*, **36**, 549 (2012).
4. C. K. Hong, M. J. Kim, S. H. Oh, Y. S. Lee, and C. Nah, "Effects of Polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) Compatibilizer on Mechanical and Rheological Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites", *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 236 (2008).
5. J. H. Lee, D. S. Jung, C. E. Hong, K. Y. Rhee, and S. G. "Advani, Properties of Polyethylene-Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation with a PP-g-MA Compatibilizer", *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1996 (2005).
6. H. Zhai, W. Xu, H. Guo, Z. Zhou, S. Shen, and Q. Song, "Preparation and Characterization of PE and PE-g-MAH/Montmorillonite Nanocomposites", *Eur. Polym. J.*, **40**, 2539 (2004).
7. W. Liu, Y.-J. Wang, and Z. Sun, "Effects of Polyethylene-grafted Maleic Anhydride (PE-g-MA) on Thermal Properties, Morphology, and Tensile Properties of Low-Density Polyethylene (LDPE) and Corn Starch Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2904 (2003).
8. A. Brown and K. Fujimori, "A Method for the Determination of Maleic Anhydride Content in Copolymers", *Polym. Bull.*, **16**, 441 (1986).
9. S. M. Fakhrohoseini and M. Dastanian, "Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET using NRTL Activity Coefficient Model", *J. Chem.*, **2013**, Article ID 487676 (2013).
10. S. Kumar and R. K. Singh, "Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products", *J. Pet. Eng.*, **2013**, Article ID 987568 (2013).
12. J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, and A. N. Garcia, "Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor", *Energy Fuels*, **8**, 1238 (1994).
13. J. Walendziewski, "Engine Fuel Derived from Waste Plastics by Thermal Treatment", *Fuel*, **81**, 473 (2002).
14. M. D. Wallis and S. K. Bhatia, "Thermal Degradation of High Density Polyethylene in a Reactive Extruder", *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1721 (2007).
15. P. T. Williams and E. A. Williams, "Fluidised Bed Pyrolysis of Low Density Polyethylene to Produce Petrochemical Feedstock", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 107 (1999).
16. Y. Murata, "Thermal Decomposition of Maleic Anhydride in Liquid Phase", *Nippon Kagaku Kaishi*, **4**, 587 (1978).
17. R. A. Back and J. M. Parsons, "The Thermal and Photochemical Decomposition of Maleic Anhydride in the Gas Phase", *Can. J. Chem.*, **59**, 1342 (1981).
18. J. K. West, A. B. Brennan, A. E. Clark, M. Zamora, and L. L. Hench, "Cyclic Anhydride Ring Opening Reactions: Theory and Application", *J. Biomed. Mater. Res.*, **41**, 8 (1998).
19. J. W. Huang, W. C. Lu, M. Y. Yeh, C. H. Lin, and I. S. Tsai, "Unusual Thermal Degradation of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene", *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1550 (2008).
20. C. Schwarzingler, I. Hintersteiner, B. Schwarzingler, W. Buchberger, and B. Moser, "Analytical Pyrolysis in the Determination of the Aging of Polyethylene", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **113**, 315 (2015).
21. M. Lazar, J. Rychly, V. Klimo, Pe. Pelikan, and L. Valko, "Free Radicals in Chemistry and Biology", ed. by M. Lazar, 1<sup>st</sup> Ed., p.198, CRC press, Boca Raton, Florida (1989).